

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194472

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/58		7729-4C		
407/12	3 0 9	8829-4C		
407/14	3 0 9	8829-4C		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 G
		7352-4M		3 6 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-183020

(22)出願日 平成4年(1992)6月17日

(31)優先権主張番号 特願平3-211498

(32)優先日 平3(1991)7月29日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000252300

和光純薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

(72)発明者 浦野 文良

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)発明者 根岸 孝明

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)発明者 左右木 徹

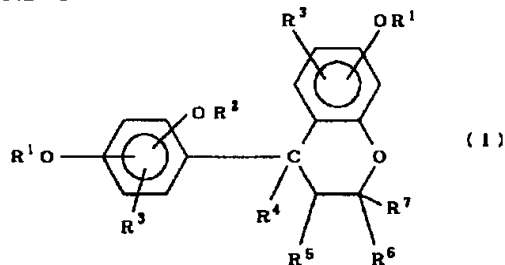
埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(54)【発明の名称】 新規なベンゾピラン誘導体、これを用いたレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)

【化1】



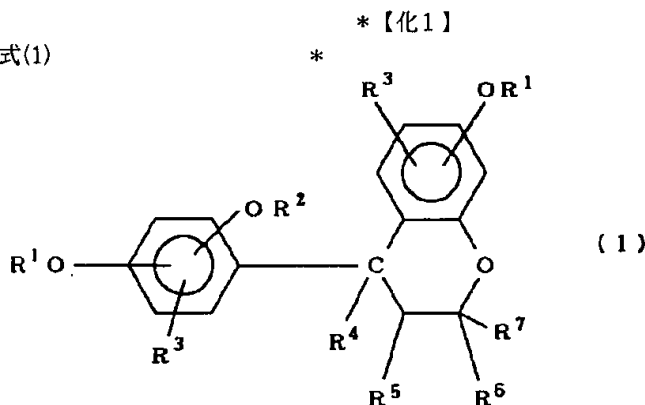
までの時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なサブミクロン〜クォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

で示されるベンゾピラン誘導体、及びこれを溶解阻害化合物として用いた3成分系レジスト材料、並びにこのレジスト材料を用いたパターン形成方法。

【効果】 一般式(1)で示される本発明の新規なベンゾピラン誘導体は3成分系レジスト材料の溶解阻害化合物として極めて有用であり、これを含むレジスト材料を300nm以下の光源、例えば遠紫外光 (Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光 (248.4nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合には、露光からバーク (加熱処理)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



〔式中、R¹は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基、炭素数3～8の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基を表わし、R²は水素原子、炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基、炭素数3～8の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基を表わし、R³は水素原子、メチル基又はエチル基を表わし、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わす。〕で示されるベンゾピラン誘導体。

【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂と、露光又は照射により酸を発生する感光性化合物と、請求項1に記載のベンゾピラン誘導体及びこれ等を溶解可能な溶剤とを構成成分とする事の特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 請求項2に記載のレジスト材料を塗布し、加熱して得たレジスト膜をマスクを介して露光又は照射し、加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で現像する事の特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体素子等の製造に於いて用いられるレジスト材料の構成成分として有用な新規な反応性化合物とこれを溶解阻害化合物として用いたレジスト材料及びこのレジスト材料を用いるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々短波長化し、最近ではKrFエキシマレーザ光(248.4nm)が検討される迄になってきている。しかしながらこのKrFエキシマレーザ光を光源として用いるレジスト材料には露光に対して高感度に反応することが要求されている。そのための1つの方法として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジ

※スト材料が提案され[H.Itoら、Polym.Eng.Sci.,23巻、1012頁(1983年)]、これを利用した、酸により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂と露光により酸を発生する感光性化合物とから構成される2成分系ポジ型レジスト材料(例えば、特開平2-209977号公報;特開平2-19847号公報;特開平2-62544号公報等)や、アルカリ可溶性樹脂と、酸により保護基を脱離してフェノール性水酸基を生ずる溶解阻害化合物及び露光により酸を発生する感光性化合物より構成される3成分系ポジ型レジスト材料(例えば、特開平2-245756号公報;特開平2-10351号公報;上野巧ら、ポリマーズ フォア マイクロエレクトロニクス、サイエンス アンド テクノロジー、66頁(1989年);特開平2-248953号公報;特開平3-103854号公報等)が報告されている。しかしながら、これ等自体公知の化学増幅型レジスト材料はパターン形成を行なった場合、露光から加熱処理迄の時間経過に伴って、また、時には露光中に、レジスト膜表層部が変化して現像され難くなり、その結果、パターン寸法が変化したり、全くパターン形成されなくなるという大きな問題を抱えている。従って、このような問題を有さない新規で且つ実用的なレジスト材料の出現が待望されている現状にある。

【0003】

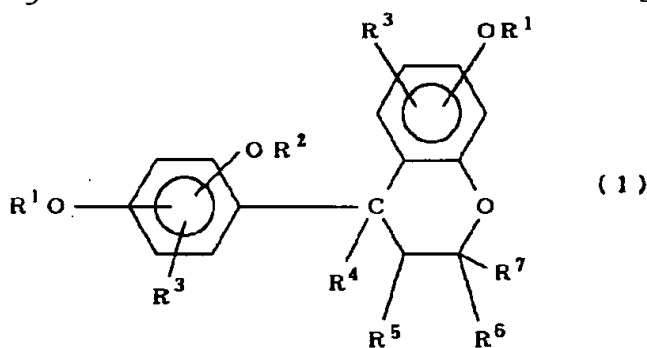
【発明の目的】本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので例えばこれを3成分系ポジ型レジスト材料に於ける溶解阻害化合物として用いた場合に当該レジスト材料を用いてパターン形成を行なうと露光から加熱処理迄の時間経過に対して安定したパターン寸法が得られる、新規な反応性に富んだ化合物と、これを用いた実用的なポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0004】

【発明の構成】上記目的を達成するため、本発明は以下の構成から成る。

「(1)下記一般式(1)

【化2】



〔式中、R¹は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基、炭素数3～8の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基を表わし、R²は水素原子、炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基、炭素数3～8の直鎖状又は分枝状のアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基を表わし、R³は水素原子、メチル基又はエチル基を表わし、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わす。〕で示されるベンゾピラン誘導体。

(2) アルカリ可溶性樹脂と、露光又は照射により酸を発生する感光性化合物と、上記(1)に記載のベンゾピラン誘導体及びこれ等を溶解可能な溶剤とを構成成分とする事を特徴とするレジスト材料。

(3) 上記(2)に記載のレジスト材料を塗布し、加熱して得たレジスト膜をマスクを介して露光又は照射し、加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で現像する事を特徴とするパターン形成方法。」

【0005】即ち、本発明者らは既存のレジスト材料の上記した問題点を解決すべく、鋭意研究の途上、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光等の露光や電子線、X線等の照射で発生した酸の存在下、又は酸存在下加熱により、保護基を脱離してアルカリ可溶性のフェノール化合物を生ずる上記一般式(1)で示される化合物を溶解阻害化合物として用いて3成分系ポジ型レジスト材料を調製すると上記問題点を解消し得る事を見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、前記の文献等に見られる様に通常レジスト材料に使用されるアルカリ可溶性樹脂や、酸により保護基を脱離してアルカリ可溶性となる樹脂の大部分は1つの芳香環に対して1つのフェノール性水酸基を有している。また、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する化合物(溶解阻害化合物)も酸により保護基を脱離してフェノール性水酸基を生成するが、この場合も1つの芳香環に対して1つのフェノール性水酸基を有するものばかりである。化学増幅型のレジスト材料に於いては、この様に1つの芳香環に対してフェノール性水酸基が1つでは酸性度が弱く、露光部と未露光部の溶解速度差がそれほど大きくなりません。ま

*た、露光で発生するオゾンによる酸化等の為、レジスト膜表層部のフェノール性水酸基が時間経過と共に何等かの変化を生じ、その結果、現像され難くなり、パターン寸法が変化していくと考えられる。そこでアルカリ現像液に対する溶解速度差を大きくする為、酸性度がより大きく、且つ化学変化を受け難い化合物を探索した結果、酸の存在により容易に1つの芳香環に2つ以上のフェノール性水酸基を生成する極めて反応性に富んだ上記一般式(1)で示される化合物を見出し、本発明に到達した。

【0007】一般式(1)に於て、R¹又はR²で示される炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基としては、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、炭素数3～8の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基としては、例えばエトキシメトキシ基、n-プロポキシメトキシ基、イソプロポキシメトキシ基、n-ブトキシメトキシ基、tert-ブトキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-メトキシプロポキシ基、1-エトキシプロポキシ基、1-n-ブトキシプロポキシ基、1-メチルアミロキシ基、1-エチルアミロキシ基、1-n-プロポキシアミロキシ基等が挙げられる。また、R⁴～R⁷で示される炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基が挙げられる。

【0008】本発明の一般式(1)で示される化合物の具体例としては例えば下記の化合物が挙げられるが、本発明化合物はこれ等に限定されるものではないことは言うまでもない。3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-メトキシエトキシ)-2-メチル-2H-1-ベンゾピラン、7-tert-ブトキシ-4-(2,4-ジ-tert-ブトキシ-5-エチルフェニル)-3,4-ジヒドロ-6-エチル-2-メチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-2-メチル-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニルオキシ-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)フェニル]-7-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-2-メチル-4-(2,4

5

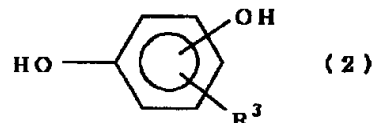
-ジトリメチルシリルオキシフェニル)-7-トリメチルシリルオキシ-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2-メチル-2H-1-ベンゾピラン、7-tert-ブトキシ-4-(2,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)-3,4-ジヒドロ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メチルシクロヘキシルオキシ)フェニル]-7-(1-メチルシクロヘキシルオキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-メトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニル-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)-3-メチルフェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4,8-テトラメチル-2H-1-ベンゾピラン、7-tert-ブトキシ-4-(2,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)-3,4-ジヒドロ-2-エチル-2,3,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、7-(1-n-ブトキシエトキシ)-4-[2,4-ジ-(1-n-ブトキシエトキシ)フェニル]-3,4-ジヒドロ-2-エチル-2,3,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-2-エチル-4-(2,4-ジ-トリメチルシリルオキシフェニル)-7-トリメチルシリルオキシ-2,3,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-2-エチル-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニルオキシ-2,3,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、7-tert-ブトキシ-4-(2,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)-3,4-ジヒドロ-2-イソ*

6

* ブチル-3-イソプロピル-2,4-ジメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[4-(1-メトキシエトキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-7-(1-メトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン、3,4-ジヒドロ-4-[4-(1-エトキシエトキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン。

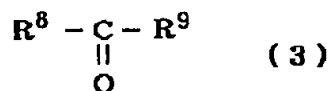
【0009】本発明化合物は、例えば以下の如くして容易に合成することができる。即ち、先ず一般式(2)

【化3】



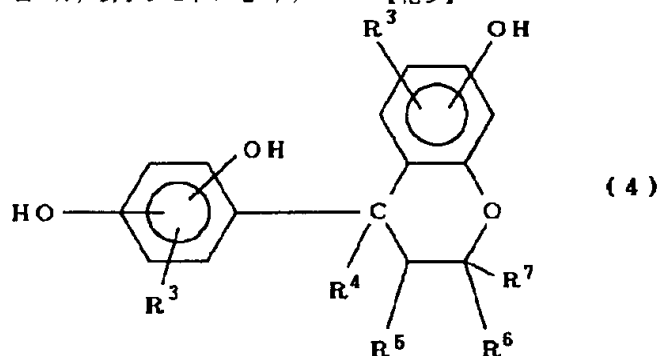
【式中、R³は水素原子、メチル基又はエチル基を表わす。】で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常0.1~2モル、好ましくは0.2~1モルの一般式(3)

【化4】



【式中、R⁸及びR⁹は夫々独立して水素原子又は炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表わす。】で示されるケトン化合物とを、塩酸水溶液、硝酸水溶液、リン酸水溶液、臭化水素酸水溶液等の酸性水溶液中、-10~100℃、好ましくは10~40℃で1~20時間、好ましくは1~8時間攪拌反応させた後、常法に従って後処理を行ない、一般式(4)

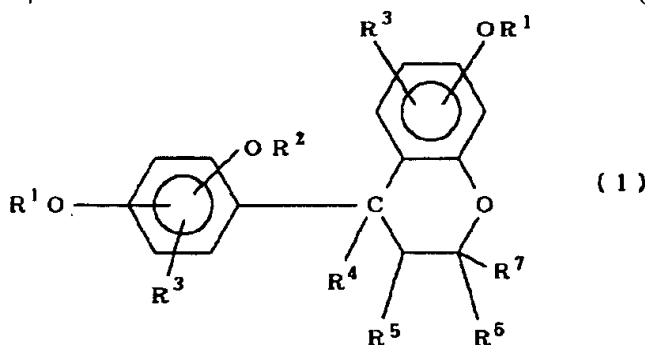
【化5】



【式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は前記と同じ。】で示される化合物を得る。次いで、この一般式(4)で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常3~30モル、好ましくは3~12モルの例えばイソブチレン、1-メチルシクロヘキセン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、2-メトキシ-1-プロペン、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン等とを、例えば、硫酸、リン ※

※酸、p-トルエンスルホン酸等の酸存在下、又は三酸化硫黄・ピリジン塩、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩、p-トルエンスルホン酸・トリエチルアミン塩等の存在下、ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、ジクロルメタン、酢酸エチル、1,4-ジオキサラン等の有機溶剤中、通常0~110℃、好ましくは10~50℃で通常1~50時間、好ましくは、1~20時間反応させた後、常法により後処理を行なえば一般式(1)

【化6】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は前記と同じ。〕で示される新規なベンゾラン誘導体を得ることができる。必要に応じてこれを再結晶、カラムクロマトグラフィ等により精製する等は任意である。

【0010】本発明の新規なベンゾピラン誘導体はアルカリ現像液に対し、溶解阻害効果を有しているので前述の3成分系レジスト材料に使用することができる。

【0011】本発明の新規なベンゾピラン誘導体を構成成分の一つとして含有する本発明のレジスト材料は該ベンゾピラゾロン誘導体の他にアルカリ可溶性樹脂、露光又は照射により酸を発生する感光性化合物（以下、「酸発生剤」と略記する。）及び溶剤より構成される。

【0012】本発明のレジスト材料に於て用いられるアルカリ可溶性樹脂の具体例としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、スチレン-マレイン酸半エステル樹脂、p-ヒドロキシスチレン-マレイン酸半エステル樹脂、p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-トリメチルシリルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-エチルフェノキシ酢酸 tert-ブチル-p-ヒドロキシスチレン重合体等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。

【0013】本発明のレジスト材料に於て用いられる酸発生剤の具体例としては、例えば、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、1-p-トルエンスルホニル-1-メタンスルホニルジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-tert-ブチルスルホニルジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、2-メチル-2-p-トルエンスルホニルプロピオフェノン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(4-メチルチオ)プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)

*ル)プロパン、ジフェニル-p-メチルフェナシルスルホニウムパークロレート、p-トルエンスルホン酸 2-ニトロベンジル、トリクロル酢酸 2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸 2,4-ジニトロベンジル等が挙げられるがこれ等に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0014】本発明のレジスト材料に於て用いられる溶剤としてはアルカリ可溶性樹脂と酸発生剤及び本発明の新規なベンゾピラン誘導体とを溶解可能なものであれば何れにてもよいが、通常は230~300nm付近に吸収を有さないものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸、2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。尚、本発明のレジスト材料は上記の構成成分の他に必要に応じて、染料、漂白剤や界面活性剤等を添加しても良い。

【0015】本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行なうには、例えば以下の如く行なえば良い。即ち、本発明のベンゾピラン誘導体を含んで成る本発明のレジスト材料をシリコンウェハ等の基板の上に厚みが0.5~2μm程度となるように塗布し（3層の上層として用いる場合には0.1~0.5μm程度）、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間アブレーションする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、300nm以下の遠紫外光を露光量(exposure dose) 1~100mJ/cm²程度となるように照射した後、0.1~5%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド

(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬法、バドル(puddle)法、スプレー法等の常法により現

像すれば基板上に目的のパターンが形成される。

【0016】本発明のレジスト材料に於て、アルカリ可溶性樹脂と本発明のベンゾピラン誘導体との混合比としては、樹脂1重量に対してベンゾピラン誘導体0.05～0.5重量、好ましくは0.1～0.35重量付近が挙げられる。また、アルカリ可溶性樹脂と酸発生剤との混合比としては、樹脂1重量に対して酸発生剤0.01～0.3重量、好ましくは0.01～0.15重量付近が挙げられる。更に溶剤の量としては、アルカリ可溶性樹脂と、本発明のベンゾピラン誘導体と、酸発生剤とを溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常アルカリ可溶性樹脂1重量に対して1～20重量、好ましくは1.5～6重量付近が挙げられる。本発明のレジスト材料はKrFエキシマレーザ光はもとより、電子線やX線照射でも酸が発生し、化学増幅作用することが確認されて*

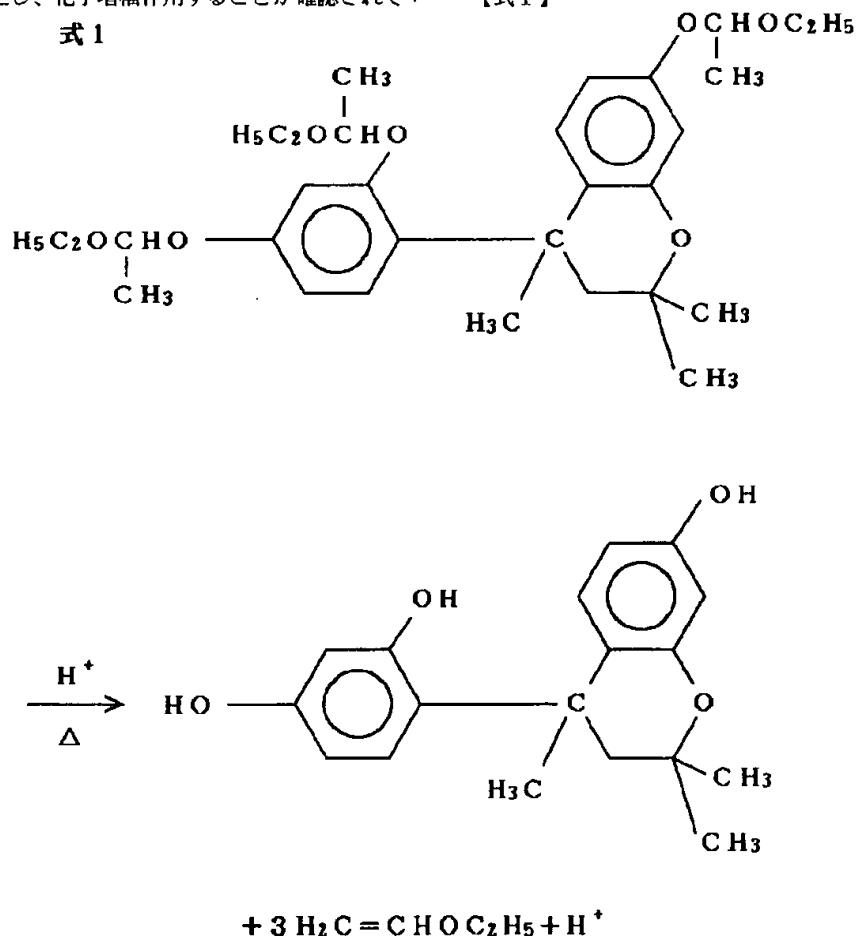
*いる。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅法を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光(248.4nm)、ArFエキシマレーザ光(193nm)や電子線或いはX線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

【0017】

【作用】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光された部位は酸発生剤より酸が発生する。露光工程に続いて加熱処理すると下記式1の反応式に従って本発明の新規なベンゾピラン誘導体の保護基(式1では1-エトキシエトキシ基として例示。)が酸により化学変化を受けて水酸基を生成してアルカリ可溶性となり、現像の際、現像液にアルカリ可溶性樹脂と共に溶出してくる。

【0018】

【式1】



【0019】他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化が起こらず、本発明のベンゾピラン誘導体がアルカリ可溶性樹脂の親水性基部位をアルカリ現像液の浸潤から強力に保護するような作用が発現する。この様に本発明のベンゾピラン誘導体を含むレジスト材料を用いてパターン形成を行なった場合には露光部※50

※と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部の樹脂が基板に対して強い密着性を有している為、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。また、前記式1で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量

の低減が可能となる。本発明のベンゾピラン誘導体はこれを上記した如く3成分系レジスト材料の溶解阻害化合物として用いた場合には同様な目的で使用されるビスフェノールA誘導体に比してアルカリ可溶性樹脂と混合する場合、アルカリ現像液に対してより大きな溶解阻害作用を有する。また、酸により化学増幅されて水酸基が生成すると対応するビスフェノールAに比較して現像液により溶解し易くなる。従って、露光部と未露光部との間の現像液に対する溶解速度差がより大きくなり、これに起因してビスフェノールA誘導体を使用した場合と比較してより解像性能が向上する。

【0020】特に一般式(1)に於て、 R^1 及び R^2 にアルコキシアルキル基又はテトラヒドロピラニル基を導入したベンゾピラン誘導体を用いた場合には、露光中又は照射中に、発生した酸により瞬時に化学増幅されてアルカリ可溶性化合物になる為、加熱処理迄の時間経過に関係なくパターン寸法の変化は全く認められず、これらの化合物が本発明の目的に極めて有用な化合物であることが確認された。更に、この場合、驚くべきことに露光部と未露光部との間に現像液に対して極めて大きな溶解度差を生じることによって起因して解像性能が飛躍的に向上することが確認された。

【0021】以下に参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【実施例】

参考例1. 3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシ-2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピランの合成

レゾルシノール 132g(1.2モル)を水300mlに溶解させ、これにアセトン 17.4g(0.3モル)及び濃塩酸 90mlを加えた後、室温で5時間攪拌反応させた。一夜室温放置後、冷却し、析出物を濾取、水洗し、得られた粗晶をカラムクロマトグラフィ精製〔充填剤：ワコーゲル C-200(和光純薬工業(株)商品名)；溶離液：アセトン〕し、目的物31.5gを白色結晶として得た。mp. 212~216°C。

$^1\text{H-NMR}$ δ ppm (DMSO- d_6) : 0.73 (3H, s, CH_3)、1.18 (3H, s, CH_3)、1.62 (3H, s, CH_3)、1.80 (1H, d, $J=14\text{Hz}$, H-C-H)、2.95 (1H, d, $J=14\text{Hz}$, H-C-H)、6.07 (1H, dd, ベンゼン環5-H)、6.25~6.36 (3H, m, ベンゾピラン環5-H, 8-H及びベンゼン環3-H)、6.91 (2H, d, ベンゾピラン環6-H及びベンゼン環6-H)、8.95 (3H, bs, OH $\times 3$)。

$^{13}\text{C-NMR}$ δ ppm (DMSO- d_6 /CDCl $_3$) : 29.32 (CH_3)、29.65 (CH_3)、29.73 (CH_3)、32.70 (ベンゾピラン環2-C)、44.98 (ベンゾピラン環4-C)、77.38 (ベンゾピラン環2-C)、102.65、102.89、103.18、105.67、106.24、108.08、122.03及び126.83 (各芳香環炭素)、153.11、154.52、155.96及び156.57 (各芳香環C-OH)。

GC-MS(m/e) : 300M $^+$ 、285 (M $^+$ -CH $_3$)。

IR ν cm $^{-1}$ (KBr錠) : 3540, 3400, 3200, 2960, 1620, 160

0, 1500。

元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$)

理論値 : C% 71.98 ; H% 6.71。

実測値 : C% 72.11 ; H% 6.58。

【0022】参考例2. p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体の合成

(1)p-tert-ブトキシスチレン 17.6gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80°Cで6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出物を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.5gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10,000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 15.0gを1,4-ジオキサンに溶解させ、濃塩酸10mlを加えて攪拌還流を3時間行い、冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してp-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体 11.8gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H-NMR}$ 測定により約1:9であった。重量平均分子量約10,000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0023】参考例3. p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体の合成

ポリ(ヒドロキシスチレン) [重量平均分子量約10,000 : GPC法 (ポリスチレン標準)] 9gを1,4-ジオキサン(100ml)に溶解させ、次いで3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 3.2g及びp-トルエンスルホン酸 0.5gを加え室温で15時間攪拌した。反応後、反応液を炭酸ナトリウム水溶液中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体9.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H-NMR}$ 測定より約1:9であった。

参考例4. 2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホンル)プロパンの合成

【0024】(1)金属マグネシウム(削り状) 23.9g(0.98原子)をエチルエーテルに懸濁させ、これに攪拌還流下ブロムシクロヘキサン 160g(0.98モル)を滴下し、次いで攪拌還流を1時間行なった。冷却後、得られたグリニャール試薬をイソ酪酸クロライド 95g(0.89モル)のエチルエーテル溶液に-5~0°Cで滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた後、室温で1夜放置した。反応液を水中に注入し、分離したエーテル層を分取し、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去後、溶剤を留去し、残渣を減圧蒸留してbp. 95~100°C/20mmHg留分の1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン 50gを微黄色油状物として得た。IR(Neat) cm $^{-1}$: 1710。

【0025】(2)上記(1)で得た1-シクロヘキシル-2-メ

チル-1-プロパノン 47.6g(0.31モル)に塩化スルフリル 42g(0.31モル)を25~35℃で滴下した後、50℃で3.5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮後、減圧蒸留しbp. 99~105℃/18mmHg留分の2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン 30.1gを黄色油状物として得た。

(3)上記(2)で得た2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン 30.0g(0.16モル)のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液にp-トルエンスルフィン酸ナトリウム 30.0g(0.17モル)を加え、60℃で20時間攪拌反応させた。反応液を冷水中に注入し、0~5℃で1時間攪拌した後、析出物を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶18gをn-ヘキサン-ベンゼン混液より再結晶して2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン 13.5gを白色針状晶として得た。

mp. 123~123.5℃。

IR(KBr) cm^{-1} : 1705, 1310。

【0026】参考例5. ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1)アジ化ナトリウム 22.5g(0.35モル)を少量の水に溶解させた後、90%含水エタノール 130mlで希釈した。次いで10~25℃でp-トルエンスルホニルクロライド 60g(0.32モル)を溶解させたエタノール溶液を滴下し、室温下2.5時間反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、p-トルエンスルホニルアジド 50.7gを無色油状物として得た。

IR(Neat) cm^{-1} : 2120。

【0027】(2)シクロヘキシルチオール 20.2g(0.17モル)に水酸化カリウム 12.0g(0.21モル)のエタノール溶液を室温下滴下し、30±5℃で30分攪拌反応させた。次いで塩化メチレン 18.2g(2.14モル)を注入し50±5℃で6時間攪拌反応させた。室温で1夜放置後、反応液にエタノール 55mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム 400mgを添加した後、30%過酸化水素 50g(0.44モル)を45~50℃で滴下、更に同温度で4時間攪拌反応した。反応後、水200mlを注入し室温下1夜放置し、析出物を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶 22gをエタノールより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン 15.5gを白色針状晶として得た。

mp. 137~139℃。

IR(KBr) cm^{-1} : 1320, 1305。

【0028】(3)水酸化ナトリウム 1.7gを60%含水エタノール 70mlに溶解させ、これに上記(2)で得たビス-シクロヘキシルスルホニルメタン 12.1g(0.04モル)を添加した。次いで上記(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド 8.2g(0.04モル)のエタノール溶液を5~10℃で滴下、次いで室温で7時間攪拌反応させた。室温で1夜放置後、析出物を濾取し、エタノール洗浄、乾燥して得た粗結晶 11gをアセトニトリルより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 8.0gを微黄色アリ

ズム晶として得た。

mp. 130~131℃。

IR(KBr) cm^{-1} : 2130, 1340, 1320。

参考例6. 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンの合成

イソブチロフェノンを出発原料として用い、製造例9の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をメタノールより再結晶して2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンを白色針状晶として得た。

mp. 64~64.5℃。

IR(KBr) cm^{-1} : 1680, 1303, 1290。

【0029】実施例1. 3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニルオキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピランの合成

参考例1で得た3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン 13.0g(0.05モル)及び3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 33.6g(0.4モル)を1,4-ジオキサン 50mlに溶解し、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩 7.5gを添加後室温で10時間攪拌反応させた。反応液を水300ml中に注入し、10%カセイソーダ水溶液で中和した後、塩化メチレン抽出(100ml×3)し、有機層を水洗、濃縮した。濃縮残渣36gをカラムクロマトグラフィ精製〔充填剤: ワコーゲル C-200(和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=20/1〕して、目的物15.8gを無色粘稠油状物として得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ ppm (CDCl_3): 0.73 (3H, d, J=24Hz, CH_3), 1.26 (3H, d, J=9Hz, CH_3), 1.57~2.03 (22H, m, テトラヒドロピラン環(3-H, 3-H, 4-H, 4-H, 5-H, 5-H)×3, H-C-H及び CH_3), 2.88 (1H, dd, H-C-H), 3.35~4.03 (6H, m, テトラヒドロピラン環(6-H, 6-H)×3), 5.26~5.46 (3H, m, テトラヒドロピラン環2-H×3), 6.51~7.25 (6H, m, 芳香環水素)。

IR cm^{-1} (Neat): 2970, 2920, 2850, 1610, 1580, 1500。

元素分析 ($\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_7$)

理論値: C% 71.71; H% 8.02。

実測値: C% 71.88; H% 7.79。

【0030】実施例2. 3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル)-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピランの合成

参考例1で得た3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン 13.0g(0.05モル)及びエチルビニルエーテル 28.8g(0.4モル)を1,4-ジオキサン 50mlに溶解し、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩 5gを添加後、室温で10時間攪拌反応させた。反応液を実施例1と同様に処理し、得られた粗油状物27gをカラムクロマトグラフィ精製〔充填剤: ワコーゲル C-200(和光純薬工業(株)商品名);

15

溶離液: n-ヘキサン] し、目的物12.9gを無色粘稠油状物として得た。

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 0.70 (3H, d, J=13Hz, CH₃)、1.15~1.27 (12H, m, CH₃CH₂-×3及びCH₃)、1.43~1.71 (12H, m, CH₃CH-×3及びCH₃)、1.95 (1H, dd, H-C-H)、2.87 (1H, dd, H-C-H)、3.47~3.84 (6H, m, CH₃CH₂-×3)、5.28~5.50 (3H, m, CH₃CH-×3)、6.40~6.79 (4H, m, ベンゾピラン環5-H, 8-H及びベンゼン環3-H, 5-H)、7.02~7.21 (2H, m, ベンゾピラン環6-H及びベンゼン環6-H)。

IR ν cm⁻¹ (Neat) : 2950, 2910, 2870, 1605, 1575, 1500。

元素分析 (C₃₀H₄₄O₇)

理論値: C% 69.74; H% 8.58。

実測値: C% 70.33; H% 8.41。

【0031】実施例3. 3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)フェニル)-7-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピランの合成

参考例1で得た3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピ

ポリ p-ビニルフェノール (重量平均分子量約10,000)

5.0g

3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル)-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例2の化合物)

1.5g

2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

(参考例4の化合物) 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.2g

図1を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体基板等1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でソフトベーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た(図1(a))。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した(図1(b))。そして110℃、90秒間ホットプレートでベーク後、アルカリ現象液(2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た※

ポリ p-ビニルフェノール (重量平均分子量約10,000)

5.0g

3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニルオキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン

(実施例1の化合物) 1.5g

2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

(参考例4の化合物) 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.2g

その結果、実施例4と同様、良好なポジ型パターンを形成した。得られたポジ型パターンは0.3μmラインアンドスペースを解像しており、この場合の露光量は約20mJ/cm²であった。また、露光からベークまで8時間経過して

も0.3μmラインアンドスペースが全く問題なく解像され★

p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン重合体 (組成比=1:9、重量平

16

* ラン 15.0g(0.05モル)及び2-メトキシ-1-プロペン 21.6g(0.3モル)を1,4-ジオキサン 30mlに溶解し、濃硫酸1滴を添加した後、室温で10時間攪拌反応させた。反応液を実施例1と同様に処理し、得られた粗油状物22gをカラムクロマトグラフィ精製(充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=5/1)し、目的物 8.3gを微黄色粘稠油状物として得た。

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 0.73 (3H, s, CH₃)、1.24 (3H, s, CH₃)、1.40~1.67 (21H, m, CH₃CH-×3及びCH₃)、1.95 (1H, d, J=14Hz, H-C-H)、2.80 (1H, d, J=14Hz, H-C-H)、3.36 (3H, s, OCH₃)、3.38 (3H, s, OCH₃)、3.45 (3H, s, OCH₃)、6.52 (1H, dd, ベンゾピラン環5-H)、6.61 (1H, dd, ベンゼン環5-H)、6.77 (1H, d, J=3Hz, ベンゾピラン環8-H)、7.01 (1H, d, J=8Hz, ベンゾピラン環6-H)、7.18 (1H, d, J=9Hz, ベンゼン環3-H)、7.25 (1H, d, J=2Hz, ベンゼン環6-H)。

IR ν cm⁻¹ (Neat) : 2950, 2900, 2800, 2530, 1600, 1560, 1480。

【0032】実施例4. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いてパターン形成を行なった。

ポリ p-ビニルフェノール (重量平均分子量約10,000)

5.0g

3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル)-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例2の化合物)

1.5g

2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

(参考例4の化合物) 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.2g

※ (図1(c))。得られたポジ型パターンは0.25μmラインアンドスペースを解像しており、この場合の露光量は約15mJ/cm²であった。また、本レジスト材料を用いて露光からベークまでの時間経過に対するパターン変化を測定したが8時間経過しても0.25μmラインアンドスペースが全く問題なく解像された。

【0033】実施例5. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

ポリ p-ビニルフェノール (重量平均分子量約10,000)

5.0g

3,4-ジヒドロ-4-(2,4-ジ-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)-7-テトラヒドロピラニルオキシ-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン

(実施例1の化合物) 1.5g

2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

(参考例4の化合物) 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.2g

★た。

【0034】実施例6. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

17

均分子量約10,000) (参考例2の化合物)
 3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例2の化合物) 1.0g
 ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン (参考例5の化合物) 0.3g
 ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

18

5.0g

その結果、実施例4と同様、良好なボジ型パターンを形成した。得られたボジ型パターンは0.25 μ mラインアンドスペースが解像出来、露光量は約10mJ/cm²であった。また、露光からベークまで8時間経過しても0.25 μ mラインアンドスペースが全く問題なく解像された。
 【0035】実施例7. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

p-テトラヒドロピラニルオキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン重合体 (組成比=1:9、重量平均分子量約10,000) (参考例3の化合物) 5.0g
 3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-エトキシエトキシ)フェニル]-7-(1-エトキシエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例2の化合物) 1.0g
 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン (参考例6の化合物) 0.3g
 ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

その結果、実施例4と同様、良好なボジ型パターンを形成した。得られたボジ型パターンは0.3 μ mラインアンドスペースが解像出来、この場合露光量は約8mJ/cm²であった。また、露光からベークまで8時間経過しても0.3 μ mラインアンドスペースが全く問題なく解像された。
 【0036】実施例8. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

ポリ p-ビニルフェノール (重量平均分子量約10,000) 5.0g
 3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)フェニル]-7-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例3の化合物) 1.5g
 ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン (参考例5の化合物) 0.2g
 ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.3g

その結果、実施例4と同様、良好なボジ型パターンを形成した。得られたボジ型パターンは0.30 μ mラインアンドスペースが解像出来、露光量は約15mJ/cm²であった。また、露光からベークまで8時間経過しても0.30 μ mラインアンドスペースが全く問題なく解像された。
 ★ラインアンドスペースが全く問題なく解像された。
 【0037】実施例9
 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン重合体 (組成比=1:9、重量平均分子量約10,000) (参考例2の化合物) 5.0g
 3,4-ジヒドロ-4-[2,4-ジ-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)フェニル]-7-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2,2,4-トリメチル-2H-1-ベンゾピラン (実施例3の化合物) 1.0g
 2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン (参考例4の化合物) 0.3g
 3-メトキシプロピオン酸メチル 13.7g

その結果、実施例4と同様、良好なボジ型パターンを形成した。得られたボジ型パターンは0.30 μ mラインアンドスペースが解像出来、露光量は約12mJ/cm²であった。また、露光からベークまで8時間経過しても0.30 μ mラインアンドスペースは全く問題なく解像された。
 【0038】比較例1. 2,2-ビス(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)プロパンの合成
 ビスフェノールA 6.8g(0.03モル)と3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 10.1g(0.12モル)を用いて、実施例1と同様にして反応及び後処理を行ない、得られた粗油状物13gをカラムクロマトグラフィ精製〔充填剤:ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/☆50
 ☆酢酸エチル=20/1〕して目的物7.1gを無色油状物として得た。
¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 1.55~2.03 (18H, m, CH₃×2及びテトラヒドロピラン環(3-H, 3-H, 4-H, 4-H, 5-H, 5-H)×2)、3.59 (2H, m, テトラヒドロピラン環6-H×2)、3.92 (2H, m, テトラヒドロピラン環6-H×2)、5.37 (2H, t, J=4Hz, テトラヒドロピラン環2-H×2)、6.93 (4H, d, J=9Hz, 芳香環(2-H, 6-H)×2)、7.13 (4H, d, J=9Hz, 芳香環(3-H, 5-H)×2)。
 IR ν cm⁻¹ (Neat) : 2950, 2870, 1610, 1510。
 【0039】比較例2. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン

形成を行なった。

p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体(組成比=1:9、重量平均分子量約10,000)(参考例2の化合物)	5.0g
2,2-ビス(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)プロパン (比較例1の化合物)	1.0g
ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン(参考例5の化合物)	0.3g
ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7g

その結果、実施例4と同様、ポジ型パターンが形成されたが得られたポジ型パターンは0.5 μ mラインアンドスペースの解像性能であった。この場合の露光量は約20mJ/cm²であった。また、露光後30分経過してからベークし、現像した処、図2の様な膜張りを生じ、良好なパターンは得られなかった。更に露光後1時間経過してベーク、*

* 現像すると図3の様にレジスト膜表層全体に膜張りが生じ、パターン形成は不可であった。

【0040】比較例3. 下記組成からなるレジスト材料を調製し、これを用いて実施例4と同様にしてパターン形成を行なった。

ポリ p-ビニルフェノール(重量平均分子量約10,000)	5.0g
2,2-ビス(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)プロパン (比較例1の化合物)	1.5g
2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン (参考例4の化合物)	0.3g
ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.2g

その結果、実施例4と同様、ポジ型パターンが形成されたが得られたポジ型パターンは0.5 μ mラインアンドスペースの解像性能であった。この場合の露光量は約22mJ/cm²であった。また、露光後30分経過してからベークし、現像した処、図3の様にレジスト膜表層全体に膜張りが生じ、パターン形成は不可であった。

【0041】

【発明の効果】以上述べたことから明らかな如く、一般式(1)で示される本発明の新規なベンゾピラン誘導体は3成分系レジスト材料の溶解阻害化合物として極めて有用であり、これを含むレジスト材料を300nm以下の光源、例えば遠紫外光(Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、露光からベーク(加熱処理)までの時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なサブミクロン〜クォーターミクロンオーダーの形※

20※状の良い微細なパターンが得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

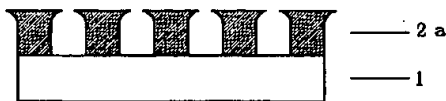
【図面の簡単な説明】

図1は、本発明のレジスト材料を用いたポジ型パターン形成方法の工程断面図である。図2は比較例2のレジスト材料を用いてポジ型パターンを形成した場合に観察された膜張り現象の断面図である。図3は、比較例2及び比較例3のレジスト材料を用いてポジ型パターンを形成した場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

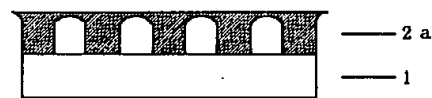
【符号の説明】

1・・・基板、2・・・本発明化合物を含有するレジスト材料膜、3・・・KrFエキシマレーザ光、4・・・マスク、2a・・・樹脂パターン。

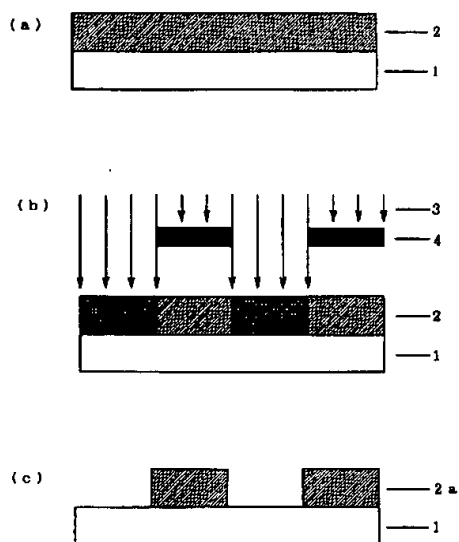
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/18		A 8018-4H		
C 0 8 K 5/15	K F Y	7167-4J		
C 0 8 L 25/04				
	25/18	L E K	9166-4J	
	61/06	L M R	8215-4J	
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
	5 3 1			
	7/039	5 0 1		
	7/16			
H 0 1 L 21/027				
	21/312	8518-4M		
	21/47	8518-4M		